



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer : **0 523 001 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer : **92810453.8**

(51) Int. Cl.⁵ : **C08G 59/68, C08G 59/18,
C08G 59/40, C08G 59/66**

(22) Anmeldetag : **11.06.92**

(30) Priorität : **20.06.91 CH 1821/91**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :
13.01.93 Patentblatt 93/02

(84) Benannte Vertragsstaaten :
AT CH DE ES FR IT LI

(71) Anmelder : **CIBA-GEIGY AG
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel (CH)**

(72) Erfinder : **Setiabudi, Frans, Dr.
Kapellenstrasse 7
W-7812 Bad Krozingen (DE)**

(54) **Härtbare Epoxidharz-Zusammensetzung enthaltend einen blockierten Beschleuniger.**

(57) **Härtbare Zusammensetzungen enthaltend**
(a) ein Epoxidharz,
(b) ein tertiäres Amin oder eine Imidazolverbindung und
(c) bis zu 30 Gew.% bezogen auf den Anteil der Komponente (a) eines Polycarbonsäureanhydrids
eignen sich zur Herstellung von flexiblen Prepregs mit hoher Lagerbeständigkeit. Die Prepregs lassen
sich bei relativ niedrigen Temperaturen von 65-100 °C aushärten.

EP 0 523 001 A1

Jouve, 18, rue Saint-Denis, 75001 PARIS

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind härtbare Zusammensetzungen enthaltend

(a) ein Epoxidharz,

(b) ein tertiäres Amin oder eine Imidazolverbindung und

(c) bis zu 30 Gew.%, bezogen auf den Anteil der Komponente (a), eines Polycarbonsäureanhydrids

Für die Herstellung von Prepregs auf der Basis von Epoxidharzen ohne Verwendung von Lösungsmitteln werden im allgemeinen Mischungen von niederviskosen, flüssigen und hochviskosen bis festen Epoxidharzen eingesetzt. Um diese in wenig klebrige bis trockene Prepregs überführen zu können, müssen sie unter äusserst streng kontrollierten Bedingungen mit Härtern teilweise vorreagiert werden. Man spricht hier üblicherweise von der sogenannten B-Stufen-Bildung. Im allgemeinen werden mindestens zwei Härter mit unterschiedlicher

Reaktivität eingesetzt.
In der EP-A 429 395 wird die Herstellung von Prepregs aus Epoxidharz-Stoffgemischen enthaltend einen latenten Härter, ein primäres oder sekundäres Amin und ein Mercaptan beschrieben, die sich durch eine hohe Lagerstabilität auszeichnen. Die Aushärtung dieser Prepregs erfordert jedoch relativ hohe Temperaturen von >100 °C.

Um eine Endhärtung bei etwa 100 °C zu erreichen, muss man die Vernetzungsreaktion katalysieren. Als Härtungsbeschleuniger für die Vernetzungsreaktion mit dem latenten Härter (C-Stufen-Bildung) werden oft tertiäre Amine eingesetzt. Tertiäre Amine katalysieren jedoch nicht nur die Reaktion mit dem latenten Härter bei höheren Temperaturen, sondern auch die Homopolymerisation des Epoxids und die Reaktion mit dem B-Stufen-Härter bereits bei Raumtemperatur, was eine ungenügende Lagerstabilität der Epoxidharz-Härter-Mischungen bzw. der Prepregs zur Folge hat. Um eine ausreichende Lagerstabilität zu gewährleisten, müsste der Beschleuniger reversibel blockiert werden, so dass er erst bei erhöhten Temperaturen wirksam wird.

In der DE-Patentschrift 2139 290 werden Bortrichlorid-Addukte von tertiären Aminen als Beschleuniger für die Härtung von Epoxidharzen mit latenten Härtern vorgeschlagen. Die aus solchen Zusammensetzungen hergestellten Prepregs genügen jedoch den heutigen Anforderungen in Bezug auf Flexibilität und Klebrigkeit nicht.

Die DE-OS 3 440 362 beschreibt härtbare Zusammensetzungen enthaltend ein Polyamin/Carbonsäure-Umsetzungsprodukt als latenten Härter. Die Lagerstabilität solcher Mischungen ist jedoch für gewisse Anwendungen immer noch unzureichend.

Es wurde nun ein Epoxidharz-Bindemittel entwickelt, das als Härtungsbeschleuniger ein tertiäres Amin enthält, dessen Katalysatorwirkung durch Zusatz eines Polycarbonsäureanhydrids blockiert wird, was eine hohe Raumtemperatur-Stabilität des härtbaren Gemisches bewirkt. Bei Erwärmung auf etwa 80-100 °C entsteht freies Amin, welches entweder die Homopolymerisation des Epoxidharzes oder, falls das Gemisch noch einen Härter oder latenten Härter enthält, die Vernetzungsreaktion katalysiert. Auf diese Weise lassen sich Prepregs herstellen, die ohne merkliche Verschlechterung ihrer Eigenschaften bis zu drei Wochen bei Raumtemperatur und bis zu einem Monat bei 5 °C gelagert und bei relativ niedrigen Temperaturen von etwa 65-100 °C innerhalb kürzester Zeit ausgehärtet werden können.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind härtbare Zusammensetzungen enthaltend

(a) ein Epoxidharz,

(b) ein tertiäres Amin oder eine Imidazolverbindung und

(c) bis zu 30 Gew.%, bezogen auf den Anteil der Komponente (a), eines Polycarbonsäureanhydrids

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemässen Zusammensetzungen 1-20 Gew. %, insbesondere 2-15 Gew.%, der Komponente (c), bezogen auf den Anteil der Komponente (a).

Als Epoxidharz (a) der erfindungsgemässen Stoffgemische kann im Prinzip jedes in der Technik der Epoxidharze übliche Epoxid eingesetzt werden.

Beispiele für Epoxidharze sind:

I) Polyglycidyl- und Poly(β -methylglycidyl)ester erhältlich durch Umsetzung einer Verbindung mit mindestens zwei Carboxylgruppen im Molekül und Epichlorhydrin bzw. β -Methyl-epichlorhydrin. Die Umsetzung erfolgt zweckmässig in Gegenwart von Basen.

Als Verbindung mit mindestens zwei Carboxylgruppen im Molekül können aliphatische Polycarbonsäuren verwendet werden. Beispiele für diese Polycarbonsäuren sind Oxalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure oder dimerisierte bzw. trimerisierte Linolsäure.

Es können aber auch cycloaliphatische Polycarbonsäuren eingesetzt werden, wie beispielsweise Tetrahydrophthalsäure, 4-Methyltetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure oder 4-Methylhexahydrophthalsäure.

Weiterhin können aromatische Polycarbonsäuren Verwendung finden, wie beispielsweise Phthalsäure, Isophthalsäure oder Terephthalsäure.

II) Polyglycidyl- oder Poly(β -methylglycidyl)ether erhältlich durch Umsetzung einer Verbindung mit mindestens zwei freien alkoholischen Hydroxygruppen und/oder phenolischen Hydroxygruppen und

Epichlorhydrin oder β -Methylepichlorhydrin unter alkalischen Bedingungen, oder in Anwesenheit eines sauren Katalysators und anschließende Alkalibehandlung.

Ether dieses Typs leiten sich beispielsweise ab von azyclischen Alkoholen, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol und höheren Poly(oxyethylen)glykolen, Propan- 1,2-diol oder Poly(oxypropylen)glykolen, Propan- 1,3-diol, Butan- 1,4-diol, Poly(oxytetramethylen)glykolen, Pentan- 1,5-diol, Hexan- 1,6-diol, Hexan- 2,4,6-triol, Glycerin, 1,1,1-Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder Sorbit, sowie von Polyepichlorhydrinen.

Sie leiten sich aber auch beispielsweise ab von cycloaliphatischen Alkoholen, wie 1,4-Cyclohexandimethanol, Bis(4-hydroxycyclohexyl)methan oder 2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan, oder sie besitzen aromatische Kerne, wie N,N-Bis(2-hydroxyethyl)anilin oder p,p'-Bis(2-hydroxyethylamino)diphenylmethan.

Die Epoxidverbindungen können sich auch von einkernigen Phenolen ableiten, wie beispielsweise von Resorcin oder Hydrochinon; oder sie basieren auf mehrkernigen Phenolen, wie beispielsweise Bis(4-hydroxyphenyl)methan, 4,4'-Dihydroxybiphenyl, Bis(4-hydroxyphenyl)sulfon, 1,1,2,2-Tetrakis(4-hydroxyphenyl)ethan, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan oder 2,2-Bis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)propan, sowie von Novolaken erhältlich durch Kondensation von Aldehyden, wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Chloral oder Furfuraldehyd, mit Phenolen, wie Phenol, oder mit Phenolen, die im Kern mit Chloratomen oder C₁-C₉-Alkylgruppen substituiert sind, wie beispielsweise 4-Chlorphenol, 2-Methylphenol oder 4-tert-Butylphenol, oder durch Kondensation mit Bisphenolen, so wie oben beschrieben.

III) Poly(N-glycidyl)verbindungen erhältlich durch Dehydrochlorierung der Reaktionsprodukte von Epichlorhydrin mit Aminen, die mindestens zwei Aminwasserstoffatome enthalten. Bei diesen Aminen handelt es sich zum Beispiel um Anilin, n-Butylamin, Bis(-4-aminophenyl)methan, m-Xylylendiamin oder Bis(4-methylaminophenyl)methan.

Zu den Poly(N-glycidyl)verbindungen zählen aber auch Triglycidylisocyanurat, N,N'-Di-glycidyl-derivate von Cycloalkylenharnstoffen, wie Ethylenharnstoff oder 1,3-Propylenharnstoff, und Diglycidyl-derivate von Hydantoinen, wie von 5,5-Dimethylhydantoin.

IV) Poly(S-glycidyl)verbindungen, beispielsweise Di-S-glycidyl-derivate, die sich von Dithiolen, wie beispielsweise Ethan- 1,2-dithiol oder Bis(4-mercaptomethylphenyl)ether, ableiten.

V) Cycloaliphatische Epoxidharze, beispielsweise Bis(2,3-epoxycyclopentyl)ether, 2,3-Epoxycyclopentylglycidylether, 1,2-Bis(2,3-epoxycyclopentyl)oxyethan oder 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3',4'-epoxycyclohexancarboxylat.

Es lassen sich aber auch Epoxidharze verwenden, bei denen die 1,2-Epoxidgruppen an unterschiedliche Heteroatome bzw. funktionelle Gruppen gebunden sind; zu diesen Verbindungen zählen beispielsweise das N,N,O-Triglycidyl-derivat des 4-Aminophenols, der Glycidylether-glycidylester der Salicylsäure, N-Glycidyl-N'-(2-glycidyloxypropyl)-5,5-di-methylhydantoin oder 2-Glycidyloxy-1,3-bis(5,5-dimethyl-1-glycidylhydantoin-3-yl)propan.

Bevorzugt verwendet werden Epoxidharze mit einem Epoxidgehalt von 2 bis 10 Äquivalenten/kg, welche Glycidylether, Glycidylester oder N-Glycidyl-derivate von aromatischen, heterocyclischen, cycloaliphatischen oder aliphatischen Verbindungen sind.

Die verwendeten Epoxidharze sind vorzugsweise flüssig, d.h. es handelt sich entweder um flüssige Harze oder um flüssige Gemische fester und flüssiger Harze.

Besonders bevorzugt als Epoxidharze werden Diglycidylether von Bisphenolen oder Epoxidnovolake.

Am meisten bevorzugt als Epoxidharze werden Diglycidylether von Bisphenol A oder Bisphenol F.

Als Komponente (b) der erfindungsgemässen Zusammensetzungen kann im Prinzip jedes in der Technik der Härtungsbeschleunigung bekannte tertiäre Amin oder Imidazol eingesetzt werden.

Wird als Komponente (b) ein tertiäres Amin verwendet, so kann es sich dabei um ein aliphatisches, cycloaliphatisches, aromatisches oder heterocyclisches Amin mit mindestens einem tertiären Stickstoffatom handeln. Die erfindungsgemäss einzusetzenden tertiären Amine können neben einer oder mehreren tertiären Aminogruppen auch eine oder mehrere primäre oder sekundäre Aminogruppen, Hydroxylgruppen oder Heteroatome wie Sauerstoff, Phosphor oder Schwefel enthalten.

Beispiele für geeignete tertiäre Amine sind Trimethylamin, Triethylamin, Tri-n-propylamin, Tri-n-butylamin, Benzyltrimethylamin, Triphenylamin, Phenyltrimethylamin, Phenyltriethylamin, Cyclohexyltrimethylamin, Cyclohexyltriethylamin, Urotropin, Triethylendiamin, N,N-Dimethyl-N'-(2-cyanoethyl)ethylendiamin, N,N-Dimethyl-N'-(3-aminopropyl)ethylendiamin, N,N-Dimethyl-N', N'-bis(3-aminopropyl)ethylendiamin, N,N-Dimethyl-N'-(2-cyanoethyl)1,3-diaminopropan, N,N-Dimethyl-N'-(3-aminopropyl) 1,3-diaminopropan, N,N-Dimethyl-N', N'-bis(3-aminopropyl)1,3-diaminopropan, Bis(2-dimethylaminoethyl)ether, 2-Dimethylaminoethyl-3-dimethylaminopropylether, 2,2-Dimorpholinodiethylether, N-Methoxyethylmorpholin, N-Methylmorpholin, N-Ethylmorpholin, N-Methylpiperidin, N-Ethylpiperidin, N,N-Dimethylethanolamin, 2-(2-Dimethylaminoethoxy)ethanol, N-(2-Hydroxyethoxyethyl)-2-azanobornan, N,N,N-Trimethyl-N-hydroxyethyl-bisaminoethylether, N,N-Bis(3-dime-

thylaminopropyl)-N-isopropanolamin, N-(3-Dimethylaminopropyl)-N,N-diisopropanolamin, Triethanolamin, N,N'-Dimethylpiperazin, Trimethylaminoethylpiperazin, N-Methyl-2-azanobornan, N,N,N',N',N'-Pentamethyldiethylentriamin, N,N,N',N'-Tetramethylhexamethyldiamin.

Bevorzugt werden in der erfindungsgemässen Zusammensetzungen tertiäre Amine eingesetzt, die zwei oder mehr Stickstoffatome enthalten.

Besonders bevorzugt sind tertiäre Amine mit zwei oder drei Dialkylaminogruppen, wie beispielsweise N,N-Dimethyl-N',N'-bis(3-aminopropyl)ethylendiamin, N,N-Dimethyl-N', N'-bis(3-aminopropyl) 1,3-diaminopropan, Bis(2-dimethylaminoethyl)ether, 2-Dimethylaminoethyl-3-dimethylaminopropylether, 2,2-Dimorpholinodiethylamin, N,N,N-Trimethyl-N-hydroxyethyl-bisaminoethylether, N,N-Bis(3-dimethylaminopropyl)-N-isopropanolamin, N-(3-Dimethylaminopropyl)-N,N-diisopropanolamin, N,N,N',N',N"-Pentamethyldiethylentriamin und N,N,N',N'-Tetramethylhexamethyldiamin.

Insbesondere bevorzugt sind 2-Dimethylaminoethyl-3-dimethylaminopropylether, N,N'-Dimethylpiperazin und N,N,N',N',N"-Pentamethyldiethylentriamin.

Weiterhin können als Komponente (b) in den erfindungsgemässen Zusammensetzungen Imidazolverbindungen eingesetzt werden, wie beispielsweise Imidazol, 2-Ethyl-, 2-Phenyl-, 1-Methylimidazol, 1-Cyanoethyl-2-ethyl-4-methylimidazol oder 2-Ethyl-4-methylimidazol.

Bevorzugte Imidazolverbindungen sind 1-Methylimidazol und 2-Ethylimidazol.

Zur Blockierung des tertiären Amin bzw. Imidazols kann als Komponente (c) der erfindungsgemässen Zusammensetzungen im Prinzip jedes Polycarbonsäureanhydrid eingesetzt werden.

Vorzugsweise werden Anhydride von cycloaliphatischen oder aromatischen Di- oder Tetracarbonsäuren verwendet.

Bevorzugte Anhydride sind Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Nadicanhydrid, Pyromellitsäuredianhydrid, Methylhexahydrophthalsäureanhydrid und insbesondere Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid und Methylnadicanhydrid.

Die Mengenverhältnisse der Komponenten der erfindungsgemässen Zusammensetzungen können in weiten Bereichen variieren. Im allgemeinen werden pro 100 Gewichtsteile Epoxidharz etwa 1-20, vorzugsweise 1-10, Gewichtsteile der Komponente (b) und bis zu 30, vorzugsweise 1-20, besonders bevorzugt 2-15, Gewichtsteile der Komponente (c) eingesetzt.

Zur Herstellung von Prepregs können den erfindungsgemässen Zusammensetzungen als zusätzliche Komponente (d) ein oder mehrere Härter beigemischt werden.

Einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung bilden somit härtbare Zusammensetzungen enthaltend

(a) ein Epoxidharz,

(b) ein tertiäres Amin oder eine Imidazolverbindung,

(c) bis zu 30 Gew.%, bezogen auf den Anteil der Komponente (a), eines Polycarbonsäureanhydrids und

(d) einen oder mehrere Härter für das Epoxidharz.

Vorzugsweise handelt es sich bei der Komponente (d) um sogenannte latente Härter, d.h. Härter, die erst bei Temperaturen oberhalb etwa 80 °C reagieren.

Als latenter Härter kann im Prinzip jede für diesen Zweck bekannte Verbindung, welche der erfindungsgemässen Definition genügt, eingesetzt werden, d.h. jede Verbindung, welche dem Epoxidharz gegenüber unterhalb der definierten Grenztemperatur von 80°C inert ist, die aber schnell unter Vernetzung des Harzes reagiert, sobald diese Grenztemperatur überschritten ist. Die Grenztemperatur der erfindungsgemäss verwendeten latenten Härter ist vorzugsweise mindestens 85°C, insbesondere mindestens 100°C. Solche Verbindungen sind wohl bekannt und auch im Handel erhältlich.

Beispiele geeigneter latenter Härter sind Dicyandiamid, Cyanoguanidine, wie z.B. die in dem US-Patent 4,859,761 oder der EP-A 306,451 beschriebenen Verbindungen, aromatische Amine, wie z.B. 4,4'- oder 3,3'-Diaminodiphenylsulfon, oder Guanidine, wie z.B. 1-o-Tolylbiguanid, oder modifizierte Polyamine, wie z.B. Ancamine® 2014 S (Anchor Chemical UK Limited, Manchester).

Weitere geeignete Härter sind Metallsalzkomplexe von Imidazolen, wie z.B. in den US-Patenten 3,678,007 oder 3,677,978 beschrieben, Carbonsäurehydrazide, wie z.B.

Adipinsäuredihydrazid, Isophthalsäuredihydrazid oder Anthranilsäurehydrazid, Triazinderivate, wie z.B. 2-Phenyl-4,6-diamino-s-triazin (Benzoguanamin) oder 2-Lauryl-4,6-diamino-s-triazin (Lauroguanamin) sowie Melamin und dessen Derivate. Die letztgenannten Verbindungen sind z.B. in der US-Patentschrift 3,030,247 beschrieben.

Als latente Härter geeignet sind auch Cyanacetylverbindungen, wie z.B. im US-Patent 4,283,520 beschrieben, beispielsweise Neopentylglykolbiscyanessigeste, Cyanessigsäure-N-isobutylamid, 1,6-Hexamethylen-bis-cyanacetat oder 1,4-Cyclohexandimethanol-bis-cyanacetat.

Geeignete latente Härter sind auch N-Cyanacylamid-Verbindungen wie z.B. N,N'-Dicyanadipinsäuredi-

amid. Solche Verbindungen sind z.B. in den US-Patenten 4,529,821, 4,550,203 und 4,618,712 beschrieben.

Weitere geeignete latente Härter sind die in der US-Patentschrift 4,694,096 beschriebenen Acylthiopropylphenole und die in der US-Patentschrift 3,386,955 offenbarten Harnstoffderivate wie beispielsweise Toluol-2,4-bis(N,N-dimethylcarbamid).

5 Bevorzugte latente Härter sind Dicyandiamid und insbesondere 4,4'-Diaminodiphenylsulfon.

Falls zweckmässig, können die erfindungsgemässen Stoffgemische zusätzlich weitere Beschleuniger für die Reaktion des Epoxidharzes mit dem latenten Härter enthalten. Geeignete Beschleuniger sind z.B. Harnstoffderivate, wie N,N-Dimethyl-N'-(3-chlor-4-methylphenyl)harnstoff (Chlortoluron), N,N-Dimethyl-N'-(4-chlorphenyl)harnstoff (Monuron) oder N,N-Dimethyl-N'-(3,4-dichlorphenyl)harnstoff (Diuron), 2,4-Bis(N',N'-dimethylureido)toluol oder 1,4-Bis(N',N'-dimethylureido)benzol.

10 Bevorzugt ist Chlortoluron.

Die Verwendung dieser Verbindungen ist beispielsweise in der oben erwähnten US-Patentschrift 4,283,520 beschrieben. Als Beschleuniger geeignet sind z.B. auch die in der GB-A 1,192,790 beschriebenen Harnstoffderivate.

15 Als besonders geeignete Komponenten (d) haben sich Mercaptane mit mindestens zwei SH-Gruppen erwiesen. Erfindungsgemässe Gemische enthaltend solche Mercaptane lassen sich unter milden Bedingungen (ca. 20-50 °C) vorhärten. Die so hergestellten vorgehärteten Zusammensetzungen können längere Zeit gelagert und ohne Zusatz von weiteren Härtern bei 65-100 °C vollständig ausgehärtet werden.

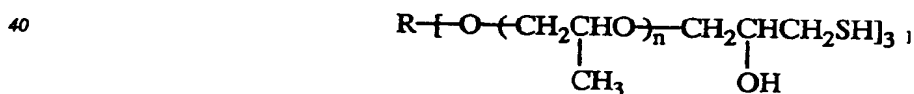
Geeignete Mercaptane sind z.B. Triglykoldimercaptan oder 1,2-Bis(2'-mercaptoethoxy)ethan, die unter dem Namen Thiokole® bekannten polymeren Polysulfide der Formel $\text{HS}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SS})_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$, Trimethylolpropantrithioglykolat und weitere Thioglykolate, wie z.B. die in der US 3,352,810 beschriebenen Verbindungen, aliphatische und cycloaliphatische Dithiole der in den US 3,716,588, US 3,734,968, US 3,718,700 und US 3,278,496 beschriebenen Art, Poly(mercaptoalkyl)aromaten, wie in der US 3,310,527 beschrieben, Alkylendithiole oder Hydroxyalkylendithiole der in der US 3,363,026 beschriebenen Art, Dipentaerythrit-hexa(3-mercaptopropionat) oder Trithiole, wie z.B. 2,4,6-s-Triazintrithiol.

25 Bevorzugte Mercaptane sind Polyoxyalkylenderivate, insbesondere Polyoxyalkylendithiole oder -trithiole.

Dabei kann es sich z.B. um Polyethylenglykol-Derivate, um Polypropylenglykol-Derivate oder auch um Copolymere mit Oxyethylen- und Oxypropyleneinheiten handeln. Die Copolymere können Blockpolymere oder statistische Polymere sein. Die entsprechenden Blockpolymere werden manchmal auch Polypropylenglykolethoxylat bzw. Polyethylenglykolpropoxylat genannt, je nachdem, ob sie enständige Polyethylenglykol- oder Polypropylenglykolblöcke aufweisen. Die im Handel erhältlichen Polypropylenglykole weisen vorwiegend sekundäre enständige Hydroxylgruppen auf; es versteht sich von selber, dass auch Polypropylen-Dithiole mit primären Thiolgruppen verwendet werden können.

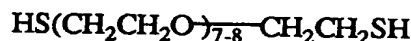
30 Weitere geeignete Mercaptane sind die in der US-Patentschrift 4 990 697 beschriebenen Polytetrahydrofurandithiole.

Geeignete Mercaptane sind auch die unter der Bezeichnung CapCure® (Henkel Napco AG) vertriebenen Polyoxyalkylen-Derivate wie z.B. CapCure® WR-6 oder WR-36, insbesondere CapCure® 3-800 der Formel

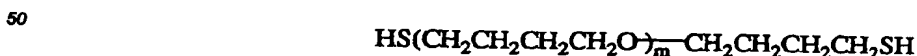


mit $n = 1-2$ und R gleich einem dreiwertigen Rest eines aliphatischen Kohlenwasserstoffs.

45 Besonders geeignete Mercaptane sind Verbindungen der Formeln



und



mit $m = 7-8, 12-13$ oder $26-27$.

Am meisten bevorzugt sind Triglykoldimercaptan und CapCure® 3-800.

55 Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält als Komponente (d) ein Gemisch aus einem latenten Härter und einem Mercaptan mit mindestens zwei SH-Gruppen.

Beim Erhitzen solcher Gemische in einer DSC-Apparatur (DSC = Differential Scanning Calorimeter) zeigt das DSC-Diagramm (Reaktionsenthalpie in Abhängigkeit von der Temperatur) zwei ausgeprägte Maxima und

eine klare Basislinien-Trennung. Das erste Reaktionsmaximum ist auf die Umsetzung des Harzes mit dem Mercaptan (B-Stufe) zurückzuführen und liegt je nach gewählter Zusammensetzung beispielsweise im Bereich von etwa 40 bis etwa 110 °C. Das zweite Maximum resultiert aus der Vernetzung mit dem latenten Härter und liegt beispielsweise im Bereich von etwa 100 bis 140 °C, vorzugsweise etwa 110 bis 135 °C.

Die Komponente (d) der erfindungsgemässen Stoffgemische wird im allgemeinen in Mengen von etwa 3-60 Gewichtsteilen, vorzugsweise etwa 5-50 Gewichtsteilen, pro 100 Gewichtsteile Epoxidharz eingesetzt.

Wird als Komponente (d) ein Gemisch aus einem latenten Härter und einem Mercaptan verwendet, so enthalten die erfindungsgemässen Zusammensetzungen in der Regel etwa 15-40 Gewichtsteile, vorzugsweise 20-35 Gewichtsteile, des latenten Härters und etwa 3-20 Gewichtsteile, vorzugsweise 5-15 Gewichtsteile, des Mercaptans, bezogen jeweils auf 100 Gewichtsteile des Epoxidharzes.

Die Mengen des gegebenenfalls beigefügten zusätzlichen Beschleunigers für die Härtung mit dem latenten Härter sind dem Fachmann bekannt.

Beispiele für geeignete Mengen der einzelnen Komponenten der erfindungsgemässen Stoffgemische sind aus den Zusammensetzungen der Ausführungsbeispiele ersichtlich.

Die erfindungsgemässen Gemische können auch aus einer Lösung, beispielsweise in Methyläthylketon, heraus verarbeitet werden.

Gewünschtenfalls kann man den härtbaren Gemischen zur Herabsetzung der Viskosität reaktive Verdüner, wie z.B. Butandiolglycidylether, Monoglycidylether isomerer höherer Alkohole, wie z.B. Grilonit RV 1814® der Fa. Ems-Chemie oder Butylglycidylether, 2,2,4-Trimethylpentylglycidylether, Phenylglycidylether, Kresylglycidylether oder Glycidylester zusetzen.

Die erfindungsgemässen Stoffgemische können auch Haftvermittler enthalten. Im Prinzip kann jeder bekannte Haftvermittler verwendet werden. Als besonders geeignete Haftvermittler haben sich Silane, wie z.B. γ -Glycidioxypropyltrimethoxysilan (Silan A-187 der Fa. Union Carbide) oder γ -Mercaptopropyltrimethoxysilan (Silan A-189 der Fa. Union Carbide) oder Titanverbindungen, wie Tetraisopropyl-bis(diocetylphosphonato)-titanat (KR 41B der Fa. Kenrich Petrochemicals, Inc. USA) erwiesen.

Als weitere übliche Zusätze können die erfindungsgemässen Gemische ferner Streck-, Füll- und Verstärkungsmittel, wie beispielsweise Steinkohlenteer, Bitumen, Textilfasern, Glasfasern, Asbestfasern, Borfasern, Kohlenstoff-Fasern, mineralische Silikate, Glimmer, Quarzmehl, Aluminiumoxidhydrat, Bentonite, Wollastonit, Kaolin, Kieselsäureaerogel oder Metallpulver, z.B. Aluminiumpulver oder Eisenpulver, ferner Pigmente und Farbstoffe, wie Russ, Oxidfarben und Titandioxid, Flammenschutzmittel, Thixotropiemittel, Verlaufmittel ("flow control agents"), wie Silicone, Wachse und Stearate, die zum Teil auch als Formtrennmittel Anwendung finden, Antioxidantien und Lichtschutzmittel enthalten.

Die Herstellung der erfindungsgemässen Stoffgemische kann in üblicher Weise durch Vermischen der Komponenten mit Hilfe bekannter Mischaggregate (Rührer, Walzen) erfolgen.

Die erfindungsgemässen Gemische lassen sich beispielsweise als Klebstoffe (Klebfilme, Hot-melts, Pasten, Ein-Komponenten-Kleber, Patches), Matrixharze, Lacke, Dichtungsmassen oder Injektionsmassen oder ganz allgemein zur Herstellung von gehärteten Produkten verwenden. Sie können in jeweils dem speziellen Anwendungsgebiet angepasster Formulierung, in ungefülltem oder gefülltem Zustand, z.B. als Dichtungsmassen, Anstrichmittel, Beschichtungsmassen, Lacke, Tauchharze, Giessharze und insbesondere als Imprägnierharze, Laminierharze, Matrixharze und Klebemittel verwendet werden.

Die Erfindung betrifft daher auch vernetzte Produkte erhältlich durch Härtung der erfindungsgemässen Stoffgemische.

Die vernetzten Systeme weisen ausgezeichnete mechanische und thermische Eigenschaften auf, auch wenn die vollständige Härtung erst nach längerer Lagerung (mehrere Wochen bis Monate) der härtbaren Gemische erfolgt.

Wie erwähnt, eignen sich die erfindungsgemässen Stoffgemische insbesondere als Imprägnierharze für die Herstellung von Faserverbundmaterialien. Gegenstand der Erfindung sind somit auch Faserverbundmaterialien imprägniert mit einem erfindungsgemässen Stoffgemisch, Prepregs erhältlich durch Imprägnierung eines Gewebes mit einem Stoffgemisch und gegebenenfalls anschliessendes Erhitzen des imprägnierten Gewebes, sowie die durch vollständige Aushärtung der Prepregs erhältlichen Lamine.

Da die erfindungsgemässen Zusammensetzungen auch bei relativ niedrigen Temperaturen von 70-100 °C aushärten, können sie insbesondere auch in Verbindung mit hitzeempfindlichen Materialien, wie beispielsweise Polyurethanen, eingesetzt werden. Ein bevorzugtes Anwendungsgebiet ist daher die Herstellung von Skiern, Booten, anderen Sportartikeln und Karosseriebauteilen.

Weiterhin können die erfindungsgemässen Stoffgemische als Klebstoffe, insbesondere Hotmelt-Reaktionskleber und Klebfilme, eingesetzt werden.

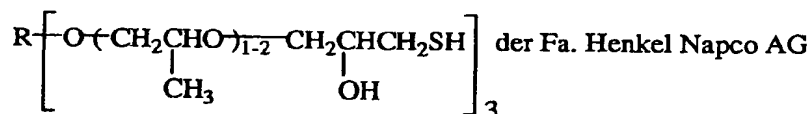
Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiele 1-9

In den in Tabelle 1 definierten Zusammensetzungen werden die folgenden Komponenten eingesetzt:

Epoxidharz 1:	Ein Bisphenol A-diglycidylether mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 186,2 g/val
Epoxidharz 2:	Ein Bisphenol F-diglycidylether mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 165,3 g/val
Epoxidharz 3:	Ein Hexandiol diglycidylether mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 112 g/val
Latenter Härter 1:	4,4'-Diaminodiphenylsulfon
Latenter Härter 2:	Eine Mischung aus 28 Gewichtsteilen Dicyandiamid und 72 Gewichtsteilen Bisphenol A-diglycidylether mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 192,3 g/val

CapCure® 3-800:



Die Zusammensetzungen werden durch Vermischen aller Bestandteile, gegebenenfalls unter leichtem Erhitzen, hergestellt.

Isotherme Härtung bei 100 °C innerhalb 15 Minuten

Die in Tabelle 1 aufgeführten Zusammensetzungen werden unter verschiedenen Bedingungen gelagert und anschliessend isotherm ausgehärtet. Die Härtung, DSC- und T_g-Messungen werden mit einem Mettler Thermoanalytischen System TA-3000 vorgenommen. Dabei werden 15-20 mg der Zusammensetzung in der Messzelle isotherm bei 100 °C innerhalb 15 Minuten ausgehärtet.

Tabelle 1: Bestandteile der Zusammensetzungen in Gewichtsteilen

Beispiel Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Epoxidharz 1	100	100	100	100	100	80	80	80	80
Epoxidharz 2									
Epoxidharz 3	21			21		20	20	20	20
Latenter Härter 1									
Latenter Härter 2									
Triethylglykoldimercaptan			34						
Cap Cure® 3-800	12	13	8	12		8	8	8	8
1-Methylimidazol									
2-Ethylimidazol					4				
2-Dimethylaminoethyl-3-dimethylaminopropylether		5		1,8					
N,N,N',N',N''-Pentamethyldiethylenetriamin	2,5		4,5						
N,N'-Dimethylpiperazin									
Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid						6	6	6	6
Methylnadiccanhydrid		8							
Hexahydrophthalsäureanhydrid	7			3,6					
Methylhexahydrophthalsäureanhydrid						12			
Dodecenybernsteinsäureanhydrid							13		
Tetrahydrophthalsäureanhydrid								12	10

Anschliessend wird die Restenthalpie im gleichen Gerät mit einer Heizgeschwindigkeit von 10 °C/min ge-

messen.

Der Umsatz (= Vernetzungsgrad) errechnet sich nach der folgenden Gleichung:

$$\text{Umsatz [\%]} = \frac{\text{Gesamtenthalpie} - \text{Restenthalpie}}{\text{Gesamtenthalpie}} \times 100$$

Die Gelierzeit bei 100 °C wird auf einer Gelierzeitheizplatte mit Automatik bestimmt. Dabei wird ein Drahtbügel (Ø 0,4 mm) durch die Substanz gezogen, bis eine bestimmte Festigkeit der Substanz erreicht wird.

In Tabelle 2 sind die Gesamtenthalpien, Restenthalpien und Umsätze der Härtingsreaktionen sowie die Gelierzeiten bei 100 °C angegeben.

Tabelle 2: Umsatz nach 15 min Härtung bei 100 °C und Gelierzeit bei 100 °C

Beispiel	Lagerung	Gesamtenthalpie [J/g]	Restenthalpie [Jg]	Umsatz [%]	Gelierzeit bei 100 °C
1	frisch 7 d/5 °C	424	13,9 28,4	96 92	10'33''
2	frisch 1 d/RT ¹⁾ 7 d/5 °C	403	12,0 10,7 24,9	97 98 94	11'04''
3	frisch 1 d/RT	424	94,3 73,0	78,4 83,3	15'13''
4	frisch 1 d/RT	403	17,4 16,4	92 93	8'16''
5	frisch 1 d/RT 7 d/5 °C	427	63,8 45,3 45,5	85 89,4 89,4	11'27''
6	3d/RT	318,2		98,1	7'27''
7	3d/RT	295		98,8	7'24''
8	3d/RT	245,5		97,5	8'18''
9	3d/RT	321,1		96	11'22''

¹⁾ RT: Raumtemperatur

Prepregstabilität bei Raumtemperatur und bei 5 °C

Ein Glasgewebe der Fa. Interglas (92146-I-550) (43 x 25 cm) wird auf einer Folie mit dem Bindemittelgemischen der Beispiele 1, 2, 4 und 5 bei Raumtemperatur imprägniert. Die Imprägnierung mit der Zusammensetzung des Beispiels 3 wird aufgrund der relativ hohen Viskosität bei 40 °C vorgenommen. Um die Luft zu entfernen und das Bindemittel optimal zu verteilen, rollt man einen Glasstab über das Prepreg.

Die auf diese Weise hergestellten Prepregs werden längere Zeit bei Raumtemperatur und bei 5 °C gelagert und in verschiedenen Zeitabständen auf ihre Klebrigkeit und Flexibilität geprüft. Die Resultate sind in Tabelle 3 dargestellt mit den folgenden Einstufungen:

Klebrigkeit:

- z: zu klebrig
- i: ideale (gewünschte) Klebrigkeit
- z/i: Klebrigkeit zwischen z und i
- i/t: fast trocken
- t: trocken

Flexibilität:

s: sehr flexibel
f: flexibel
sp: spröde

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 3: Prepregstabilität bei Raumtemperatur und bei 5 °C

Beispiel 1						
Lagerung bei RT (Tage)	1	2	3	4	5	6
Klebrigkeit	z	z	i	i	i/t	t
Flexibilität	s	s	f	f	f	sp
Lagerung bei 5 °C (Tage)	7	15	30	42	57	
Klebrigkeit bei RT	z	z	i	i	t	
Flexibilität bei RT	s	s	f	f	sp	
Beispiel 2						
Lagerung bei RT (Tage)	1	2	3	4		
Klebrigkeit	z	z/i	i	t		
Flexibilität	s	f	f	sp		
Lagerung bei 5 °C (Tage)	7	22	28	49		
Klebrigkeit bei RT	z	z/i	i	t		
Flexibilität bei RT	s	f	f	sp		
Beispiel 3						
Lagerung bei RT (Tage)	1	2	3	4		
Klebrigkeit	z	z/i	i	t		
Flexibilität	s	f	f	sp		
Lagerung bei 5 °C (Tage)	7	19	30			
Klebrigkeit bei RT	z	i	t			
Flexibilität bei RT	s	f	sp			
Beispiel 4						
Lagerung bei RT (Tage)	1	2	3	4	5	
Klebrigkeit	z	i	i	i/t	t	
Flexibilität	s	f	f	f	sp	
Lagerung bei 5 °C (Tage)	7	22	44			
Klebrigkeit bei RT	z	i	i			
Flexibilität bei RT	s	f	f			
Beispiel 5						
Lagerung bei RT (Tage)	1	2	3	4	5	6
Klebrigkeit	z	z	i	i	i/t	t
Flexibilität	s	s	f	f	f	sp
Lagerung bei 5 °C (Tage)	7	15	30			
Klebrigkeit bei RT	z	z	i/t			
Flexibilität bei RT	s	s	sp			

Tabelle 3: Prepregstabilität bei Raumtemperatur (Fortsetzung):

5	Beispiel 6						
	Lagerung bei RT (Tage)	1	2	3	4	5	6
	Klebrigkeit	z	i	i	i	i/t	t
	Flexibilität	s	f	f	f	f	sp
10	Beispiel 7						
	Lagerung bei RT (Tage)	1	2	3	4		
	Klebrigkeit	z	i	i	t		
	Flexibilität	s	f	f	sp		
15	Beispiel 8						
	Lagerung bei RT (Tage)	1	2	3	4	5	6
	Klebrigkeit	z	z	i	i	i/t	t
	Flexibilität	s	s	f	f	f	sp
20	Beispiel 9						
	Lagerung bei RT (Tage)	1	2	3	4	5	6
	Klebrigkeit	z	z	i	i	i/t	t
25	Flexibilität	s	s	f	f	f	sp

Eigenschaften der ausgehärteten Produkte

Zur Bestimmung der Zugscherfestigkeit nach DIN 53283 werden die Prepregs 15 Minuten bei 100 °C gehärtet.

Für die Laminatherstellung werden die Prepregs in gleich grosse Teile (6,5 x 9,9 cm) geschnitten. Die Folien werden entfernt, zwölf Prepreglagen werden aufeinandergelegt und so in einer Form auf der Presse mit max. 5 MPa verpresst und 15 Minuten bei 100 °C ausgehärtet. Die Dicke des Laminats beträgt 3-3,3 mm. Die Prüfkörper für Messungen der Interlaminaren Scherfestigkeit nach ASTM-D-2344 werden aus dem so hergestellten Laminat geschnitten.

Die Resultate der Messungen sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4

Beispiel	Zugscherfestigkeit [N/mm ²]	Interlaminare Scherfestigkeit ¹⁾ [N/mm ²]	
		A	B
1	16,2	66,2	52,4
2	14,6	63,2	53,1
3	17,1	66,3	51,6
4	17,9		
5	11,4	72,2	64
6	18,6		
7	18,0		
8	24,0		
9	19,6		

¹⁾ A: gemessen nach der Härtung

B: gemessen nach der Härtung und nach 1 h in kochendem Wasser

Härtung bei 65-80 °C

Die Zusammensetzungen der Beispiele 1-5 werden bei Temperaturen zwischen 65 und 80 °C gehärtet. Die mittels DSC (Mettler TA 3000) bestimmten Glasumwandlungstemperaturen (T_{90} : Schnittpunkt der verlängerten Basislinie mit der Tangenten an die Messkurve im Bereich des steilsten Anstiegs) sowie die Restenthalpien und die daraus berechneten Umsätze sind in Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5: T_{go} , Restenthalpie und Umsatz nach Härtung bei 65-80 °C

Aushärtung	T_{go} [°C]	Restenthalpie [J/g]	Umsatz [%]
Beispiel 1			
4 h/65 °C	75	32	91
8 h/65 °C	75,5	30	92
6 h/70 °C	80	20	94
8 h/70 °C	80	20	94
2 h/80 °C	82	0	100
Beispiel 2			
6 h/65 °C	73	47	89
8 h/70 °C	79	35	92
2 h/80 °C	82	0	100
Beispiel 3			
24 h/65 °C	84	84,6	81
8 h/70 °C	92	58,7	86,5
8 h/80 °C	97	36,6	92
Beispiel 4			
24 h/65 °C	81	36	84
8 h/70 °C	85,5	25	89
8 h/80 °C	89	21	91
Beispiel 5			
4 h/80 °C	108	0	100

Patentansprüche

- Härtbare Zusammensetzung enthaltend
 - ein Epoxidharz,
 - ein tertiäres Amin oder eine Imidazolverbindung und
 - bis zu 30 Gew.%, bezogen auf den Anteil der Komponente (a), eines Polycarbonsäureanhydrids.
- Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, enthaltend 1-20 Gew.%, vorzugsweise 2-15 Gew.%, der Komponente (c), bezogen auf den Anteil der Komponente (a).
- Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin das Epoxidharz (a) flüssig ist.
- Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin das Epoxidharz (a) ein Diglycidylether eines Bisphenols oder ein Epoxinovolak ist.
- Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin das Epoxidharz (a) ein Bisphenol A- oder Bisphenol F-diglycidylether ist.
- Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin das tertiäre Amin (b) zwei oder mehr Stickstoffatome enthält.
- Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin das tertiäre Amin (b) zwei oder drei Dialkylaminogruppen enthält.

8. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin das tertiäre Amin (b) 2-Dimethylaminoethyl-3-dimethylaminopropylether, N,N'-Dimethylpiperazin oder N,N,N',N',N''-Pentamethyldiethylentriamin ist.
9. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin die Komponente (b) eine Imidazolverbindung ist.
10. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin die Komponente (b) 1-Methylimidazol oder 2-Ethylimidazol ist.
11. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin das Polycarbonsäureanhydrid (c) ein Dicarbonsäureanhydrid ist.
12. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin das Polycarbonsäureanhydrid ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Methylhexahydrophthalsäureanhydrid, Nadicanhydrid und Methylnadicanhydrid.
13. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, das zusätzlich zu den Komponenten (a) bis (c) noch (d) einen oder mehrere Härter für das Epoxidharz enthält.
14. Zusammensetzung gemäss Anspruch 13, worin die Komponente (d) ein latenter Härter ist.
15. Zusammensetzung gemäss Anspruch 14, worin der latente Härter 4,4'-Diaminodiphenylsulfon oder Dicyandiamid ist.
16. Zusammensetzung gemäss Anspruch 13, worin die Komponente (d) ein Mercaptan mit mindestens zwei SH-Gruppen ist.
17. Zusammensetzung gemäss Anspruch 13, worin die Komponente (d) ein Gemisch aus einem latenten Härter und einem Mercaptan mit mindestens zwei SH-Gruppen ist.
18. Vernetzte Produkte erhältlich durch Härtung einer Zusammensetzung gemäss Anspruch 1.
19. Faserverbund, imprägniert mit einem Stoffgemisch gemäss Anspruch 1.
20. Prepregs erhältlich durch Imprägnierung eines Gewebes mit einer Zusammensetzung gemäss Anspruch 1.
21. Lamine erhältlich durch vollständige Aushärtung der Prepregs gemäss Anspruch 20.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 81 0453

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	US-A-4 349 645 (ALLEN L. GRIGGS) * Spalte 2, Zeile 58 - Zeile 62; Ansprüche; Spalte 4, Zeile 55 - Spalte 5, Zeile 62 * ---	1-21	C 08 G 59/68 C 08 G 59/18 C 08 G 59/40 C 08 G 59/66
X	EP-A-0 193 068 (ASAHI KASEI KOGYO KK) * Seite 11, Zeile 20 - Zeile 24; Ansprüche * ---	1-21	
X	DE-A-3 815 234 (SKW TROSTBERG AG) * Seite 2, Zeile 59 - Zeile 68; Ansprüche * -----	1-21	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 08 G
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchemort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 09-09-1992	Prüfer DERAEDT G.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
<p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</p> <p>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</p> <p>A : technologischer Hintergrund</p> <p>O : mündliche Offenbarung</p> <p>P : Zwischenliteratur</p>		<p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</p> <p>L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>	

EPO FORM 150 03.82 (P0403)

English Translation of EP 0 523 001 A1

(54) Curable epoxy resin composition containing a blocked accelerator

(57) Curable compositions containing

- (a) an epoxy resin,
 - (b) a tertiary amine or an imidazole compound and
 - (c) up to 30% by weight, based on the proportion of component (a), of a polycarboxylic anhydride
- are suitable for the production of flexible prepregs having a long shelf life. The prepregs can be cured at relatively low temperatures of 65-100°C.

The present invention relates to curable compositions containing

- (a) an epoxy resin,
- (b) a tertiary amine or an imidazole compound and
- (c) up to 30% by weight, based on the proportion of component (a), of a polycarboxylic anhydride.

In general, mixtures of low-viscosity, liquid and high-viscosity to solid epoxy resins are used for the production of prepregs based on epoxy resins without the use of solvents. In order to be able to convert these into prepregs

THIS PAGE BLANK (USPTO)

which have little tack or are dry, they must be partly reacted beforehand with curing agents under extremely strictly controlled conditions. The term B-stage formation is usually used here. In general, at least two curing agents having different reactivity are used.

EP-A 429 395 describes the production of prepregs from epoxy resin mixtures containing a latent curing agent, a primary or secondary amine and a mercaptan, which is distinguished by a long shelf life. However, the curing of these prepregs requires relatively high temperatures of $> 100^{\circ}\text{C}$.

In order to achieve final curing at about 100°C , the crosslinking reaction must be catalyzed. Tertiary amines are often used as curing accelerators for the crosslinking reaction with the latent curing agent (C-stage formation). However, tertiary amines catalyze not only the reaction with the latent curing agent at relatively high temperatures but also the homopolymerization of the epoxide and the reaction with the B-stage curing agent at as low as room temperature, which results in an insufficient shelf life of the epoxy resin/curing agent mixtures or of the prepregs. In order to ensure a sufficient shelf life, the accelerator would have to be reversibly blocked so that it becomes effective only at elevated temperatures.

German Patent 2139 290 proposes boron trichloride adducts of tertiary amines as accelerators for the curing of

THIS PAGE BLANK (USPTO)

epoxy resins with latent curing agents. However, the prepregs produced from such compositions do not meet the present-day requirements with respect to flexibility and tack.

DE-A 3 440 362 describes curable compositions containing a polyamine/carboxylic acid reaction product as latent curing agent. However, the shelf life of such mixtures is still insufficient for certain applications.

An epoxy resin binder which contains, as a curing accelerator, a tertiary amine whose catalyst effect is blocked by adding a polycarboxylic anhydride, which results in high room temperature stability of the curable mixture, has now been developed. Heating to about 80-100°C results in the formation of the free amine, which catalyzes either the homopolymerization of the epoxy resin or, if the mixture also contains a curing agent or latent curing agent, the crosslinking reaction. In this way, prepregs which can be stored without a marked deterioration in their properties for up to three weeks at room temperature and up to one month at 5°C and can be cured at relatively low temperatures of about 65-100°C within a very short time can be produced.

The present invention relates to curable compositions containing

- (a) an epoxy resin,
- (b) a tertiary amine or imidazole compound and
- (c) up to 30% by weight, based on the proportion of

THIS PAGE BLANK (USPTO)

component (a), of a polycarboxylic anhydride.

The compositions according to the invention preferably contain 1-20% by weight, in particular 2-15% by weight, of component (c), based on the proportion of component (a).

The mixtures according to the invention may contain, as epoxy resin (a), in principle any epoxide customary in the technology of epoxy resins.

Examples of epoxy resins are:

I) Polyglycidyl and poly(β -methylglycidyl) esters obtainable by reacting a compound having at least two carboxyl groups in the molecule and epichlorohydrin or β -methylepichlorohydrin. The reaction is expediently effected in the presence of bases.

Aliphatic polycarboxylic acids can be used as the compound having at least two carboxyl groups in the molecule. Examples of these polycarboxylic acids are oxalic acid, succinic acid, glutaric acid, adipic acid, pimelic acid, suberic acid, azelaic acid or dimerized or trimerized linoleic acid.

However, it is also possible to use cycloaliphatic polycarboxylic acids, such as, for example, tetrahydrophthalic acid, 4-methyltetrahydrophthalic acid, hexahydrophthalic acid or 4-methylhexahydrophthalic acid.

Furthermore, aromatic polycarboxylic acids can be used, such as, for example, phthalic acid, isophthalic acid or

THIS PAGE BLANK (USPTO)

terephthalic acid.

II) Polyglycidyl or poly(β -methylglycidyl) ethers obtainable by reaction of a compound having at least two free alcoholic hydroxyl groups and/or phenolic hydroxyl groups and epichlorohydrin or β -methylepichlorohydrin under alkaline conditions, or in the presence of an acidic catalyst and with subsequent alkali treatment.

Ethers of this type are derived, for example, from acyclic alcohols, such as ethylene glycol, diethylene glycol and higher poly(oxyethylene) glycols, propane-1,2-diol or poly(oxypropylene) glycols, propane-1,3-diol, butane-1,4-diol, poly(oxytetramethylene) glycols, pentane-1,5-diol, hexane-1,6-diol, hexane-2,4,6-triol, glycerol, 1,1,1-trimethylolpropane, pentaerythritol or sorbitol, and from polyepichlorohydrins.

However, they are also derived, for example, from cycloaliphatic alcohols, such as 1,4-cyclohexanedimethanol, bis(4-hydroxycyclohexyl)methane or 2,2-bis(4-hydroxycyclohexyl)propane, or they have aromatic nuclei, such as N,N-bis(2-hydroxyethyl)aniline or p,p'-bis(2-hydroxyethylamino)diphenylmethane.

The epoxide compounds can also be derived from mononuclear phenols, such as, for example, from resorcinol or hydroquinone; or they are based on polynuclear phenols, such as, for example, bis(4-hydroxyphenyl)methane, 4,4'-

THIS PAGE BLANK (USPTO)

dihydroxybiphenyl, bis(4-hydroxyphenyl) sulphone, 1,1,2,2-tetrakis(4-hydroxyphenyl)ethane, 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane or 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)propane, and from novolaks obtainable by condensation of aldehydes, such as formaldehyde, acetaldehyde, chloral or furfuraldehyde, with phenols, such as phenol, or with phenols which are substituted in the nucleus by chlorine atoms or C₁-C₉-alkyl groups, such as, for example, 4-chlorophenol, 2-methylphenol or 4-tert-butylphenol, or by condensation with bisphenols, as described above.

III) Poly(N-glycidyl) compounds obtainable by dehydrochlorination of the reaction products of epichlorohydrin with amines which contain at least two amine hydrogen atoms. These amines are, for example aniline, n-butylamine, bis(-4-aminophenyl)methane, m-xylylenediamine or bis(4-methylaminophenyl)methane.

However, the poly(N-glycidyl) compounds also include triglycidyl isocyanurate, N,N'-diglycidyl derivatives of cycloalkyleneureas, such as ethyleneurea or 1,3-propyleneurea, and diglycidyl derivatives of hydantoins, such as those of 5,5-dimethylhydantoin.

IV) Poly(S-glycidyl) compounds, for example di-S-glycidyl derivatives which are derived from dithiols, such as, for example, ethane-1,2-dithiol or bis(4-mercaptomethylphenyl) ether.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

V) Cycloaliphatic epoxy resins, for example bis(2,3-epoxycyclopentyl) ether, 2,3-epoxycyclopentyl glycidyl ether, 1,2-bis(2,3-epoxycyclopentyl)oxyethane or 3,4-epoxycyclohexylmethyl 3',4'-epoxycyclohexanecarboxylate.

However, it is also possible to use epoxy resins in which the 1,2-epoxide groups are bonded to different hetero atoms or functional groups; these compounds include, for example, the N,N,O-triglycidyl derivative of 4-aminophenol, the glycidyl ether-glycidyl ester of salicylic acid, N-glycidyl-N'-(2-glycidyloxypropyl)-5,5-dimethylhydantoin or 2-glycidyloxy-1,3-bis(5,5-dimethyl-1-glycidylhydantoin-3-yl)propane.

Epoxy resins having an epoxide content of from 2 to 10 equivalents/kg, which are glycidyl ethers, glycidyl esters or N-glycidyl derivatives of aromatic, heterocyclic, cycloaliphatic or aliphatic compounds, are preferably used.

The epoxy resins used are preferably liquid, i.e. they are either liquid resins or liquid mixtures of solid and liquid resins.

Particularly preferred epoxy resins are diglycidyl ethers of bisphenols or epoxy novolaks.

Diglycidyl ethers of bisphenol A or bisphenol F are most preferred as epoxy resins.

In principle, any tertiary amine or imidazole known in the technology of curing acceleration can be used as component

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(b) of the compositions according to the invention.

If tertiary amine is used as component (b) it may be an aliphatic, cycloaliphatic, aromatic or heterocyclic amine having at least one tertiary nitrogen atom. The tertiary amines to be used according to the invention may also contain one or more primary or secondary amino groups, hydroxyl groups or hetero atoms, such as oxygen, phosphorus or sulphur, in addition to one or more tertiary amino groups.

Examples of suitable tertiary amines are trimethylamine, triethylamine, tri-n-propylamine, tri-n-butylamine, benzyldimethylamine, triphenylamine, phenyldimethylamine, phenyldiethylamine, cyclohexyldimethylamine, cyclohexyldiethylamine, urotropin, triethylenediamine, N,N-dimethyl-N'-(2-cyanoethyl)ethylenediamine, N,N-dimethyl-N'-(3-aminopropyl)ethylenediamine, N,N-dimethyl-N',N'-bis(3-aminopropyl)ethylenediamine, N,N-dimethyl-N'-(2-cyanoethyl)-1,3-diaminopropane, N,N-dimethyl-N'-(3-aminopropyl)-1,3-diaminopropane, N,N-dimethyl-N',N'-bis(3-aminopropyl)-1,3-diaminopropane, bis(2-dimethylaminoethyl) ether, 2-dimethylaminoethyl 3-dimethylaminopropyl ether, 2,2-dimorpholinodiethyl ether, N-methoxyethylmorpholine, N-methylmorphine, N-ethylmorpholine, N-methylpiperidine, N-ethylpiperidine, N,N-dimethylethanolamine, 2-(2-dimethylaminoethoxy)ethanol, N-(2-hydroxyethoxyethyl)-2-azanorbornane, N,N,N-trimethyl-N-hydroxyethylbisaminoethyl

THIS PAGE BLANK (USPTO)

ether, N,N-bis(3-dimethylaminopropyl)-N-isopropanolamine, N-(3-dimethylaminopropyl)-N,N-diisopropanolamine, triethanolamine, N,N'-dimethylpiperazine, trimethylaminoethylpiperazine, N-methyl-2-azanorbornane, N,N,N',N',N'-pentamethyldiethylenetriamine, N,N,N',N'-tetramethylhexamethylenediamine.

Tertiary amines which contain two or more nitrogen atoms are preferably used in the compositions according to the invention.

Particularly preferred are tertiary amines having two or three dialkylamino groups, such as, for example, N,N-dimethyl-N',N'-bis(3-aminopropyl)ethylenediamine, N,N-dimethyl-N',N'-bis(3-aminopropyl)-1,3-diaminopropane, bis(2-dimethylaminoethyl) ether, 2-dimethylaminoethyl 3-dimethylaminopropyl ether, 2,2-dimorpholinodiethyl ether, N,N,N-trimethyl-N-hydroxyethylbisaminoethyl ether, N,N-bis(3-dimethylaminopropyl)-N-isopropanolamine, N-(3-dimethylaminopropyl)-N,N-diisopropanolamine, N,N,N',N',N'-pentamethyldiethylenetriamine and N,N,N',N'-tetramethylhexamethylenediamine.

2-Dimethylaminoethyl 3-dimethylaminopropyl ether, N,N'-dimethylpiperazine and N,N,N',N',N'-pentamethyldiethylenetriamine are particularly preferred.

Furthermore, imidazole compounds, such as, for example, imidazole, 2-ethyl-, 2-phenyl- 1-methylimidazole, 1-

THIS PAGE BLANK (USPTO)

cyanoethyl-2-ethyl-4-methylimidazole or 2-ethyl-4-methylimidazole can be used as component (b) in the compositions according to the invention.

Preferred imidazole compounds are 1-methylimidazole and 2-ethylimidazole.

For blocking the tertiary amine or imidazole, in principle any polycarboxylic anhydride can be used as component (c) of the compositions according to the invention.

Anhydrides of cycloaliphatic or aromatic di- or tetracarboxylic acids are preferably used.

Preferred anhydrides are phthalic anhydride, tetrahydrophthalic anhydride, hexahydrophthalic anhydride, nadic anhydride, pyromellitic dianhydride, methylhexahydrophthalic anhydride and in particular methyltetrahydrophthalic anhydride and methylnadic anhydride.

The ratios of the components of the compositions according to the invention may vary within wide ranges. In general, about 1-20, preferably 1-10, parts by weight of component (b) and up to 30, preferably 1-20, particularly preferably 2-15, parts by weight of component (c) are used per 100 parts by weight of epoxy resin.

For the production of prepregs, one or more curing agents may be mixed with the compositions according to the invention, as additional component (d).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

The present invention therefore furthermore relates to curable compositions containing

- (a) an epoxy resin,
- (b) a tertiary amine or an imidazole compound,
- (c) up to 30% by weight, based on the proportion of component (a) of a polycarboxylic anhydride and
- (d) one or more curing agents for the epoxy resin.

Component (d) preferably comprises so-called latent curing agents, i.e. curing agents which react only at temperatures above about 80°C.

A latent curing agent which may be used is in principle any compound which is known for this purpose and fulfils the definition according to the invention, i.e. any compound which is inert to the epoxy resin below the defined limiting temperature of 80°C but reacts rapidly with crosslinking of the resin as soon as this limiting temperature is exceeded. The limiting temperature of the latent curing agents used according to the invention is preferably at least 85°C, in particular 100°C. Such compounds are well known and are also commercially available.

Examples of suitable latent curing agents are dicyandiamine, cyanoguanidines, such as, for example, the compounds described in US Patent 4,859,761 or EP-A 306,451, aromatic amines, such as, for example, 4,4'- or 3,3'-diaminodiphenyl sulphone, or guanidines, such as, for example,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

1-o-tolylbiguanide, or modified polyamines, such as, for example, Ancamine® 2014 S (Anchor Chemical UK Limited, Manchester).

Further suitable curing agents are metal salt complexes of imidazoles, as described, for example, in US Patents 3,678,007 or 3,677,978, carboxylic hydrazides, such as, for example, adipic dihydrazide, isophthalic dihydrazide or anthranilic hydrazide, triazine derivatives, such as, for example, 2-phenyl-4,6-diamino-s-triazine (benzoguanamine) or 2-lauryl-4,6-diamino-s-triazine (lauroguanamine), and melamine and derivatives thereof. The last-mentioned compounds are described, for example, in US Patent 3,030,247.

Other suitable latent curing agents are cyanoacetyl compounds, as described, for example, in US Patent 4,283,520, for example neopentylglycol biscyanoacetic ester, N-isobutylcyanoacetamide, 1,6-hexamethylene biscyanoacetate or 1,4-cyclohexanedimethanol biscyanoacetate.

Other suitable latent curing agents are N-cyanoacylamide compounds, such as, for example, N,N'-dicyanoadipamide. Such compounds are described, for example, in US Patents 4,529,821, 4,550,203 and 4,618,712.

Further suitable latent curing agents are the acylthiopropylphenols described in US Patent 4,694,096 and the urea derivatives disclosed in US Patent 3,386,955, such as, for example, toluene-2,4-bis(N,N-dimethylcarbamide).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Preferred latent curing agents are dicyandiamide and in particular 4,4'-diaminodiphenyl sulphone.

If expedient, the mixtures according to the invention may additionally contain further accelerators for the reaction of the epoxy resin with the latent curing agent. Suitable accelerators are, for example, urea derivatives, such as N,N-dimethyl-N'-(3-chloro-4-methylphenyl)urea (chlorotoluron), N,N-dimethyl-N'-(4-chlorophenyl)urea (monuron) or N,N-dimethyl-N'-(3,4-dichlorophenyl)urea (diuron), 2,4-bis(N',N'-dimethylureido)toluene or 1,4-bis(N',N'-dimethylureido)benzene.

Chlortoluron is preferred.

The use of these compounds is described, for example, in the abovementioned US Patent 4,283,520. Suitable accelerators are, for example, also the urea derivatives described in GB-A 1,192,790.

Mercaptans having at least two SH groups have proved to be particularly suitable components (d). Mixtures according to the invention which contain such mercaptans can be precured under mild conditions (about 20-50°C). The precured compositions thus prepared can be stored for a relatively long time and can be completely cured without addition of further curing agents at 65-100°C.

Suitable mercaptans are, for example, triglycoldimercaptan or 1,2-bis(2'-mercaptoethoxy)ethane,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

the polymeric polysulphides of formula $\text{HS}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SS})_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ known by the name Thiokols®, trimethylolpropane trithioglycolate and further thioglycolates, such as, for example, the compounds described in US 3,352,810, aliphatic and cycloaliphatic dithiols of the type described in US 3,716,588, US 3,734,968, US 3,718,700 and US 3,278,496, poly(mercaptoalkyl) aromatics, as described in US 3,310,527, alkylenedithiols or hydroxyalkylenedithiols of the type described in US 3,363,026, dipentaerythrityl hexa(3-mercaptopropionate) or trithiols, such as, for example, 2,4,6-s-triazinetriethiol.

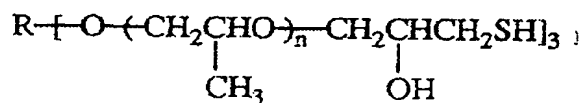
Preferred mercaptans are polyoxyalkylene derivatives, in particular polyoxyalkylenedithiols or polyoxyalkylenetriethiols.

These may be, for example, polyethylene glycol derivatives, polypropylene glycol derivatives or copolymers having oxyethylene and oxypropylene units. The copolymers may be block polymers or random polymers. The corresponding block polymers are sometimes also referred to as polypropylene glycol ethoxylate and polyethylene glycol propoxylate, respectively, depending on whether they have terminal polyethylene glycol or polypropylene glycol blocks. The commercially available polypropylene glycols have predominantly secondary terminal hydroxyl groups; of course, polypropylenedithiols having primary thiol groups can also be used.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

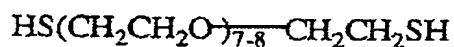
Further suitable mercaptans are the polytetrahydrofurandithiols described in US Patent 4,990,697.

Suitable mercaptans are also the polyoxyalkylene derivatives sold under the name CapCure® (Henkel Napco AG), such as, for example, CapCure® WR-6 or WR-36, in particular CapCure® 3-800 of the formula

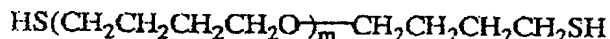


in which $n = 1-2$ and R is a trivalent radical of an aliphatic hydrocarbon.

Particularly suitable mercaptans are compounds of the formulae



and



in which $m = 7-8, 12-13$ or $26-27$.

Triglycol dimercaptan and CapCure® 3-800 are most preferred.

A particularly preferred embodiment of the present invention contains, as component (d), a mixture of a latent curing agent and a mercaptan having at least two SH groups.

On heating such mixtures in a DSC apparatus (DSC = differential scanning calorimeter), the DSC diagram (enthalpy of reaction as a function of temperature) shows two pronounced maxima and a clear baseline separation. The first reaction

THIS PAGE BLANK (USPTO)

maximum is due to the reaction of the resin with the mercaptan (B-stage) and, depending on the composition chosen, is, for example, in the range from about 40 to about 110°C. The second maximum results from the crosslinking with the latent curing agent and is, for example, in the range from about 100 to 140°C, preferably from about 110 to 135°C.

The component (d) of the mixtures according to the invention is generally used in amounts of about 3-60 parts by weight, preferably about 5-50 parts by weight, per 100 parts by weight of epoxy resin.

If a mixture of a latent curing agent and a mercaptan is used as component (d), the compositions according to the invention contain, as a rule, about 15-40 parts by weight, preferably 20-35 parts by weight, of the latent curing agent and about 3-20 parts by weight, preferably 5-15 parts by weight, of the mercaptan, based in each case on 100 parts by weight of the epoxy resin.

The amounts of the optionally added additional accelerator for the curing with the latent curing agent are known to the person skilled in the art.

Examples of suitable amounts of the individual components of the mixtures according to the invention are evident from the compositions of the embodiments.

The mixtures according to the invention can also be processed from a solution, for example in methyl ethyl ketone.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

If desired, reactive diluents, such as, for example, butanediol diglycidyl ether, monoglycidyl ethers of isomeric higher alcohols, such as, for example, Grilonit RV 1814® from Ems-Chemie, or butylglycidyl ether, 2,2,4-trimethylpentylglycidyl ether, phenylglycidyl ether, cresylglycidyl ether or glycidyl ester can be added to the curable mixtures to reduce the viscosity.

The mixtures according to the invention may also contain adhesion promoters. In principle, any known adhesion promoters can be used. Silanes, such as, for example, γ -glycidyloxypropyltrimethoxysilane (silane A-187 from Union Carbide) or γ -mercaptopropyltrimethoxysilane (silane A-189 from Union Carbide) or titanium compounds, such as tetraisopropyl bis(dioctylphosphonato)titanate (KR 41B from Kenrich Petrochemicals, Inc., USA), have proved to be particularly suitable adhesion promoters.

As further customary additives, the mixtures according to the invention may furthermore contain extenders, fillers and reinforcing agents, such as, for example, coal tar, bitumen, textile fibres, glass fibres, asbestos fibres, boron fibres, carbon fibres, mineral silicates, mica, quartz powder, hydrated aluminium oxide, bentonites, wollastonite, kaolin, silica aerogel or metal powder, e.g. aluminium powder or iron powder, furthermore pigments and dyes, such as carbon black, oxide colours and titanium dioxide, flameproofing agents,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

thixotropic agents, flow control agents, such as silicones, waxes and stearates, some of which are also used as mould release agents, and antioxidants and light stabilizers.

The preparation of the mixtures according to the invention can be effected in a customary manner by mixing the components with the aid of known mixing units (stirrers, roll mills).

The mixtures according to the invention can be used, for example, as adhesives (adhesive films, hotmelts, pastes, one-component adhesives, patches), matrix resins, finishes, sealing compounds or injection materials or very generally for the production of cured products. They can be used in a formulation adapted in each case to the specific application, in the unfilled or filled state, for example as sealing compounds, paints, coating materials, finishes, dipping resins, casting resins and in particular as impregnating resins, laminating resins, matrix resins and adhesives.

The invention therefore also relates to crosslinked products obtainable by curing the mixtures according to the invention.

The crosslinked systems have excellent mechanical and thermal properties, even if the complete curing is effected only after relatively long storage (several weeks to months) of the curable mixtures.

As mentioned, the mixtures according to the invention

THIS PAGE BLANK (USPTO)

are suitable in particular as impregnating resins for the production of fibre composite materials. The invention therefore also relates to fibre composite materials impregnated with a mixture according to the invention, preregs obtainable by impregnation of a woven fabric with a mixture and optionally subsequent heating of the impregnated woven fabric, and the laminates obtainable by complete curing of the preregs.

Since the compositions according to the invention also cure at relatively low temperatures of 70-100°C, they can also be used in particular in combination with heat-sensitive materials, such as, for example, polyurethanes. A preferred application is therefore the production of skis, boats, other sports articles and bodywork components.

The mixtures according to the invention can furthermore be used as adhesives, in particular hotmelt reactive adhesives and adhesive films.

The following examples illustrate the invention.

Examples 1-9

The following components are used in the compositions defined in table 1:

Epoxy resin 1:	A bisphenol A diglycidyl ether having an epoxide equivalent weight of 186.2 g/equivalent
----------------	--

THIS PAGE BLANK (USPTO)

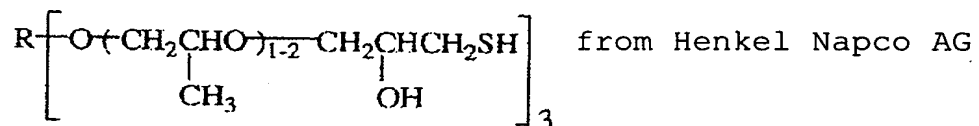
Epoxy resin 2: A bisphenol F diglycidyl ether having an epoxide equivalent weight of 165.3 g/equivalent

Epoxy resin 3: A hexanediol diglycidyl ether having an epoxide equivalent weight of 112 g/equivalent

Latent curing agent 1: 4,4'-Diaminodiphenyl sulphone

Latent curing agent 2: A mixture of 28 parts by weight of dicyandiamide and 72 parts by weight of bisphenol A diglycidyl ether having an epoxide equivalent weight of 192.3 g/equivalent

CapCure® 3-800:



The compositions are prepared by mixing all components, optionally with gentle heating.

Isothermal curing at 100°C in the course of 15 minutes

The compositions mentioned in table 1 are stored under various conditions and then isothermally cured. The curing, DSC measurements and T_g measurements are carried out using a Mettler thermoanalytical system TA-3000. 15-20 mg of the composition are cured in the measuring cell isothermally at

THIS PAGE BLANK (USPTO)

100°C in the course of 15 minutes.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Table 1: Components of the compositions in parts by weight

Example No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Epoxy resin 1	100	100	100		100	80	80	80	80
Epoxy resin 2				100					
Epoxy resin 3						20	20	20	20
Latent curing agent 1	21			21					
Latent curing agent 2			34						
Triethylene glycol dimercaptan	12	13	8			8	8	8	8
CapCure® 3-800				12					
1-Methylimidazole					4				
2-Ethylimidazole		5							
2-Dimethylaminoethyl 3-dimethylaminopropyl ether			4.5	1.8					
N,N,N',N'',N'''-Pentamethyldiethylenetriamine	2.5								
N,N'-Dimethylpiperazine					6	6	6	6	6
Methyltetrahydrophthalic anhydride		8							
Methylnadic anhydride	7		8	3.6					
Hexahydrophthalic anhydride						12			
Methylhexahydrophthalic anhydride							13		
Dodecenylsuccinic anhydride								12	
Tetrahydrophthalic anhydride									10

THIS PAGE BLANK (USPTO)

The residual enthalpy is then measured in the same apparatus at a heating rate of 10°C/min.

The conversion (= degree of crosslinking) is calculated according to the following equation:

$$\text{Conversion [\%]} = \frac{\text{Total enthalpy} - \text{residual enthalpy}}{\text{Total enthalpy}} \times 100$$

The gelling time at 100°C is determined on a gelling time hotplate with an automatic system. A wire bore (diameter 0.4 mm) is drawn through the substance until the substance reaches a certain firmness.

Table 2 shows the total enthalpies, residual enthalpies and conversions of the curing reactions and the gelling times at 100°C.

Table 2: Conversion after curing for 15 min at 100°C and gelling time at 100°C

Example	Storage	Total enthalpy [J/g]	Residual enthalpy [J/g]	Conversion [%]	Gelling time at 100°C
1	fresh 7 d/5°C	424	13.9	96	10' 33"
			28.4	92	
2	fresh 1 d/RT ¹⁾ 7 d/5°C	403	12.0	97	11' 04"
			10.7	98	
			24.9	94	
3	fresh 1 d/RT	424	94.3	78.4	15' 13"
			73.0	83.3	
4	fresh 1 d/RT	403	17.4	92	8' 16"
			16.4	93	
5	fresh 1 d/RT 7 d/5°C	427	63.8	85	11' 27"
			45.3	89.4	
			45.5	89.4	
6	3 d/RT	318.2		98.1	7' 27"
7	3 d/RT	295		98.8	7' 24"
8	3 d/RT	245.5		97.5	8' 18"
9	3 d/RT	321.1		96	11' 22"

¹⁾ RT: Room temperature

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Prepreg stability at room temperature and at 5°C

A woven glass fabric from Interglas (92146-I-550) (43 x 25 cm) is impregnated on a film with the binder mixtures of examples 1, 2, 4 and 5 at room temperature. The impregnation with the composition of example 3 is carried out at 40°C owing to the relatively high viscosity. In order to remove the air and to distribute the binder optimally, a glass rod is rolled over the prepreg.

The prepregs produced in this manner are stored for a relatively long time at room temperature and at 5°C and tested at different time intervals with respect to their tack and flexibility. The results are shown in table 3, with the following classifications:

Tack: t: too tacky
 i: ideal (desired) tack
 t/i: tack between t and i
 i/d: almost dry
 d: dry

Flexibility: v: very flexible
 f: flexible
 br: brittle

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Table 3: Prepreg stability at room temperature and at 5°C

Example 1						
Storage at RT (days)	1	2	3	4	5	6
Tack	t	t	i	i	i/d	d
Flexibility	v	v	f	f	f	br
Storage at 5°C (days)	7	15	30	42	57	
Tack at RT	t	t	i	i	d	
Flexibility at RT	v	v	f	f	br	
Example 2						
Storage at RT (days)	1	2	3	4		
Tack	t	t/i	i	d		
Flexibility	v	f	f	br		
Storage at 5°C (days)	7	22	28	49		
Tack at RT	t	t/i	i	d		
Flexibility at RT	v	f	f	br		
Example 3						
Storage at RT (days)	1	2	3	4		
Tack	t	t/i	i	d		
Flexibility	v	f	f	br		
Storage at 5°C (days)	7	19	30			
Tack at RT	t	i	d			
Flexibility at RT	v	f	br			
Example 4						
Storage at RT (days)	1	2	3	4	5	
Tack	t	i	i	i/d	d	
Flexibility	v	f	f	f	br	
Storage at 5°C (days)	7	22	44			
Tack at RT	t	i	i			
Flexibility at RT	v	f	f			

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Table 3: Prepreg stability at room temperature (continued):

Example 5						
Storage at RT (days)	1	2	3	4	5	6
Tack	t	t	i	i	i/d	d
Flexibility	v	v	f	f	f	br
Storage at 5°C (days)	7	15	30			
Tack at RT	t	t	i/d			
Flexibility at RT	v	v	br			
Example 6						
Storage at RT (days)	1	2	3	4	5	6
Tack	t	i	i	i	i/d	d
Flexibility	v	f	f	f	f	br
Example 7						
Storage at RT (days)	1	2	3	4		
Tack	t	i	i	d		
Flexibility	v	f	f	br		
Example 8						
Storage at RT (days)	1	2	3	4	5	6
Tack	t	t	i	i	i/d	d
Flexibility	v	v	f	f	f	br
Example 9						
Storage at RT (days)	1	2	3	4	5	6
Tack	t	t	i	i	i/d	d
Flexibility	v	v	f	f	f	br

Properties of the cured products

For the determination of the tensile shear strength according to DIN 53283, the prepregs are cured for 15 minutes at 100°C.

For the laminate production, the prepregs are cut into parts of equal size (6.5 x 9.9 cm). The films are removed, and twelve prepreg layers are placed one on top of the other and pressed in this way in a mould on the press at max. 5 MPa and

THIS PAGE BLANK (USPTO)

cured for 15 minutes at 100°C. The thickness of the laminate is 3-3.3 mm. The test specimens for measurements of the interlaminar shear strength according to ASTM-D-2344 are cut from the laminate thus produced.

The results of the measurements are shown in table 4.

Table 4

Example	Tensile shear strength [N/mm ²]	Interlaminar shear strength ¹⁾ [N/mm ²]	
		A	B
1	16.2	66.2	52.4
2	14.6	63.2	53.1
3	17.1	66.3	51.6
4	17.9		
5	11.4	72.2	64
6	18.6		
7	18.0		
8	24.0		
9	19.6		

¹⁾ A: measured after curing

B: measured after curing and after 1 h in boiling water

Curing at 65-80°C

The compositions of examples 1-5 are cured at temperatures between 65 and 80°C. The glass transition temperatures (T_{go} : point of intersection of the extrapolated baseline with the tangents to the measured curve in the region of the steepest slope) determined by means of DSC (Mettler TA 3000) and the residual enthalpies and the conversions calculated therefrom are shown in table 5.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Table 5: T_{go} , residual enthalpy and conversion after curing at 65-80°C

Curing	T_{go} [°C]	Residual enthalpy [J/g]	Conversion [%]
Example 1			
4 h/65°C	75	32	91
8 h/65°C	75.5	30	92
6 h/70°C	80	20	94
8 h/70°C	80	20	94
2 h/80°C	82	0	100
Example 2			
6 h/65°C	73	47	89
8 h/70°C	79	35	92
2 h/80°C	82	0	100
Example 3			
24 h/65°C	84	84.6	81
8 h/70°C	92	58.7	86.5
8 h/80°C	97	36.6	92
Example 4			
24 h/65°C	81	36	84
8 h/70°C	85.5	25	89
8 h/80°C	89	21	91
Example 5			
4 h/80°C	108	0	100

Patent Claims

- Curable composition containing
 - an epoxy resin,
 - a tertiary amine or an imidazole compound and
 - up to 30% by weight, based on the proportion of the component (a), of a polycarboxylic anhydride.
- Composition according to Claim 1, containing 1-20% by weight, preferably 2-15% by weight, of component (c), based on the proportion of component (a).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

3. Composition according to Claim 1, wherein the epoxy resin (a) is liquid.
4. Composition according to Claim 1, wherein the epoxy resin (a) is a diglycidyl ether of a bisphenol or an epoxy novolak.
5. Composition according to Claim 1, wherein the epoxy resin (a) is a bisphenol A or bisphenol F diglycidyl ether.
6. Composition according to Claim 1, wherein the tertiary amine (b) contains two or more nitrogen atoms.
7. Composition according to Claim 1, wherein the tertiary amine (b) contains two or three dialkylamino groups.
8. Composition according to Claim 1, wherein the tertiary amine (b) is 2-dimethylaminoethyl 3-dimethylaminopropyl ether, N,N'-dimethylpiperazine or N,N,N',N',N''-pentamethyldiethylenetriamine.
9. Composition according to Claim 1, wherein the component (b) is an imidazole compound.
10. Composition according to Claim 1, wherein the component (b) is 1-methylimidazole or 2-ethylimidazole.
11. Composition according to Claim 1, wherein the polycarboxylic anhydride (c) is a dicarboxylic anhydride.
12. Composition according to Claim 1, wherein the polycarboxylic anhydride is selected from the group consisting of phthalic anhydride, tetrahydrophthalic anhydride, methyltetrahydrophthalic anhydride, hexahydrophthalic anhydride, methylhexahydrophthalic anhydride, nadic

THIS PAGE BLANK (USPTO)

anhydride and methylnadic anhydride.

13. Composition according to Claim 1, which also contains (d) one or more curing agents for the epoxy resin, in addition to the components (a) to (c).

14. Composition according to Claim 13, wherein the component (d) is a latent curing agent.

15. Composition according to Claim 14, wherein the latent curing agent is 4,4'-diaminodiphenyl sulphone or dicyandiamide.

16. Composition according to Claim 13, wherein the component (d) is a mercaptan having at least two SH groups.

17. Composition according to Claim 13, wherein the component (d) is a mixture of a latent curing agent and a mercaptan having at least two SH groups.

18. Crosslinked products obtainable by curing a composition according to Claim 1.

19. Fibre composite, impregnated with a mixture according to Claim 1.

20. Prepregs obtainable by impregnating a woven fabric with a composition according to Claim 1.

21. Laminates obtainable by complete curing of the prepregs according to Claim 20.

THIS PAGE BLANK (USPTO)